

1/3,AB,LS/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013982955

WPI Acc No: 2001-467169/ 200151

Related WPI Acc No: 2001-467168

XRAM Acc No: C01-141029

Cosmetic or dermatological composition comprises aqueous phase(s), oil phase(s), a UV photoprotective system and naphthalenic compound(s) of triplet excitation energy 56-61 kcal/mol.

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: CANDAU D; FORESTIER S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| FR 2801210 | A1   | 20010525 | FR 9916265  | A    | 19991222 | 200151 B |

Priority Applications (No Type Date): FR 9914586 A 19991119

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg          | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|-----|-------------|----------|--------------|
| FR 2801210 | A1   | 27  | A61K-007/42 |          |              |

Abstract (Basic): FR 2801210 A1

Abstract (Basic):

NOVELTY - Cosmetic or dermatological composition comprises aqueous phase(s), oil phase(s), a UV photoprotective system and naphthalenic compound(s) of triplet excitation energy 56-61 kcal/mol.

USE - The derivatives are used in self-tanning cosmetic compositions to protect the skin, filter UV radiation, particularly solar radiation, and to increase filtering ability. The compositions are used in the production of compositions protecting skin and/or hair against UV, particularly solar, radiation (all claimed).

ADVANTAGE - The filtering and skin protection are improved.

pp; 27 DwgNo 0/0

**BEST AVAILABLE COPY**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 801 210**

②1 N° d'enregistrement national : **99 16265**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/42, A 61 K 7/06, 7/02

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 22.12.99.

③0 Priorité : 19.11.99 FR 09914586.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 25.05.01 Bulletin 01/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : FORESTIER SERGE et CANDAU  
DIDIER.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L OREAL.

⑤4 EMULSIONS SANS EMULSIONNANT FILTRANTES CONTENANT AU MOINS UN COMPOSE  
NAPHTALENIQUE.

⑤7 La présente invention a pour objet une émulsion cos-  
métique ou dermatologique sans émulsionnant, utilisable  
pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, ca-  
ractérisée par le fait qu'elle comporte :

- (a) au moins une phase aqueuse et
  - (b) au moins une phase grasse;
  - (c) au moins un système photoprotecteur capable de fil-  
trer les rayons UV et
  - (d) au moins composé naphthalénique ayant une énergie  
de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol.
- L'invention concerne également ses utilisations pour la  
fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologi-  
ques pour la photoprotection de la peau ou des cheveux.

FR 2 801 210 - A1



## EMULSIONS SANS EMULSIONNANT FILTRANTES CONTENANT AU MOINS UN COMPOSE NAPHTALENIQUE

La présente invention a pour objet une émulsion cosmétique ou dermatologique sans émulsionnant, utilisable pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comporte :

- (a) au moins une phase aqueuse et
- (b) au moins une phase grasse ;
- (c) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV et
- (d) au moins composé naphtalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol.

L'invention concerne également ses utilisations pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques pour la photoprotection de la peau ou des cheveux.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain, et que les rayons de longueurs d'onde plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée grasse) ou eau-dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase grasse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou et/ou des nanopigments minéraux d'oxydes métalliques, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le facteur de protection solaire (SPF) s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV). Dans de telles émulsions, les filtres hydrophiles sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse.

Les émulsions huile-dans-eau sont, d'une manière générale, plus appréciées par le consommateur que les émulsions eau-dans-huile, en raison notamment de leur toucher agréable (voisin de l'eau) et de leur présentation sous forme de lait ou de crème non gras ; cependant, elles perdent également plus facilement leur efficacité en protection UV dès  
5 lors qu'elles viennent en contact avec l'eau ; en effet, les filtres hydrophiles, ont tendance à disparaître à l'eau, par baignade en mer ou en piscine, sous la douche ou lors de la pratique de sports nautiques ; ainsi, les compositions solaires qui les contiennent, seuls ou associés aux filtres lipophiles, n'apportent plus la protection initiale recherchée dès  
10 lors que le substrat (peau ou cheveu) sur lequel elles ont été appliquées vient en contact avec l'eau.

On peut disposer de compositions antisolaires présentant une résistance à l'eau améliorée en mettant en oeuvre des émulsions eau-dans-huile. En effet, un filtre hydrophile est plus rémanent à l'eau au sein d'une émulsion eau-dans-huile qu'au sein  
15 d'une émulsion huile-dans-eau. Cependant, comme il a été indiqué plus haut, de telles compositions ne donnent pas encore entièrement satisfaction dans la mesure où elles laissent après application une impression de gras particulièrement désagréable pour l'utilisateur.

Ainsi, le besoin subsiste toujours quant à pouvoir disposer de compositions antisolaires apportant à la peau et/ou aux cheveux une protection solaire efficace, stable dans le temps et résistante à l'eau (rémanence à l'eau) et dont les performances cosmétiques  
20 seraient comparables à celles obtenues avec les émulsions huile/eau classiques.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue que des émulsions sans émulsionnant contenant l'association d'un composé naphtalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol et d'un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV dans lesdites émulsions permettaient  
25 non seulement d'obtenir des compositions antisolaires dont les performances cosmétiques étaient comparables à celles obtenues généralement avec une composition antisolaires classique sous forme d'émulsion huile/eau mais aussi présentaient une bonne stabilité ainsi qu'une rémanence à l'eau améliorée.  
30

Ces découvertes sont à l'origine de la présente invention.

35 La présente invention a pour objet une émulsion cosmétique ou dermatologique sans émulsionnant, utilisable pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comporte :

- 40 (a) au moins une phase aqueuse et
- (b) au moins une phase grasse ;
- (c) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV et
- (d) au moins un composé naphtalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol.

45 Par émulsion cosmétique ou dermatologique, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, on entend toute émulsion dont la phase aqueuse et la phase grasse sont constituées de substances cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables pour une application topique sur les matières kératiniques humaines incluant la peau, les cheveux, les cils, les sourcils, les lèvres, les ongles ou les muqueuses.

50 Par émulsion sans émulsionnant, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, on entend toute émulsion huile-dans-eau (constituée d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée grasse) ou toute émulsion eau-dans-huile (constituée d'une phase continue dispersante grasse et d'une phase  
55 discontinue dispersée aqueuse) ne contenant pas de tensio-actif classique émulsionnant.

Par système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV, on entend par tout système constitué d'un ou plusieurs composés organiques et/ou composés minéraux filtrant les radiations UVA et/ou UV-B.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une émulsion sans émulsionnant telle que définie ci-dessus pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

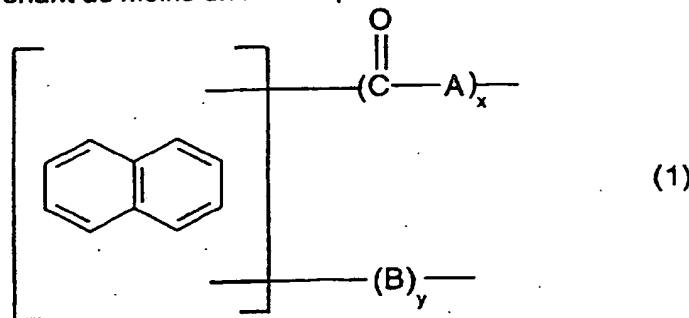
D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Les composés naphthaléniques conformes à l'invention ont une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol

Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées par les techniques de perturbation par l'oxygène ou de phosphorescence telles que décrites dans l'article de J. Gonzenbach, T. J. Hill, T.G Truscott « The Triplet Energy Levels in UVA and UVB Sunscreens », J. Photochem. Photobiol. B: Biol, vol 16, pages 337-379 (1992). La technique de perturbation par l'oxygène consiste à mesurer le spectre d'absorption UV d'un composé lorsque celui-ci est placé dans un environnement sous forte pression d'oxygène: ie 2000 psi. Sous ces conditions, les règles de sélection du spin sont perturbées et l'exposition du composé aux UV conduit au niveau excité triplet le plus bas par excitation directe de l'état fondamental. La longueur d'onde  $\lambda$  (en  $\mu\text{m}$ ) à laquelle la transition s'effectue est utilisée pour calculer l'énergie du niveau triplet en kcal/mol par la formule  $E = 28,635/\lambda$  qui est dérivée de l'équation  $E = h\nu$  où E est l'énergie, h la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique.

La technique de phosphorescence se base sur le fait que de nombreux composés émettent une phosphorescence lors de la désactivation de leur niveau excité triplet. En mesurant la longueur d'onde à laquelle la phosphorescence intervient les énergies de niveau excité triplet peuvent être calculées comme précédemment. Les énergies de niveau excité triplet peuvent être déterminées en mesurant les spectres de phosphorescence d'échantillons avec un spectrophotomètre équipé d'un accessoire de phosphorescence. De tels niveaux excités triplets ont été largement reportés par exemple dans l'article de A. J. Gordon, R. A. Ford, « The Chemist Companion », John Wiley & Sons, pages 351-355 (1992).

Les composés naphthaléniques conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répondant à la structure suivante :



dans laquelle :

A, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un cation M

x est un nombre de 1 à 8 ;

y est un nombre de 0 à 7 avec  $x+y \leq 8$  ;

5 B, identiques ou différents, désignent hydrogène,  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un groupe  $-(C=O)R_1$  ;

$R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs

10 d'hydrogène ; un alcényle en  $C_2-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en  $C_6-C_{30}$ , éventuellement substitué par un ou

15 plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en  $C_3-C_{12}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe  $SO_3H$  ou  $SO_3M$  ; un groupement comportant au moins un atome de silicium ;

20 M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.

Parmi les composés de formule (1) connus dans l'art antérieur et utilisables conformément à l'invention, on peut citer

(1) les naphtalaldéhydes tels que :

- 25 - le 1-naphtalaldéhyde, (disponible chez ALDRICH)  
- le 2-naphtalaldéhyde, (disponible chez ALDRICH)

(2) les naphtones telles que :

- 30 - le 1-acétonaphtone (disponible chez ALDRICH)  
- le 2-acétonaphtone (disponible chez ALDRICH)

(3) les acides naphtalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels tels que :

- l'acide 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH-catalogue 1999-2000) ;  
- l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
35 - l'acide 1-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 2-hydroxy 1-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 3-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 6-hydroxy 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 1,4-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
40 - l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH) ;  
- l'acide 2,6-naphtalène dicarboxylique (disponible chez ALDRICH)  
- l'acide 1,3-naphtalène dicarboxylique  
- l'acide 1,2-naphtalène dicarboxylique  
45 - l'acide 1,5-naphtalène dicarboxylique  
- l'acide 1,6-naphtalène dicarboxylique  
- l'acide 1,7-naphtalène dicarboxylique  
- l'acide 2,7-naphtalène dicarboxylique  
- le sel de potassium de l'acide 4-sulfo 1,8-naphtalène dicarboxylique  
50 - l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique  
- l'acide 1,2,3-naphtalène tricarboxylique  
- l'acide 1,2,4-naphtalène tricarboxylique  
- l'acide 1,2,5-naphtalène tricarboxylique  
- l'acide 1,2,6-naphtalène tricarboxylique  
55 - l'acide 1,2,7-naphtalène tricarboxylique

- l'acide 1,2,8-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,7-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,3,8-naphtalène tricarboxylique
- 5 - l'acide 1,4,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,6-2-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 2,3,5-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 2,3,6-naphtalène tricarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (disponible chez ALDRICH)
- 10 - l'acide 1,2,3,4-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,2,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,3,6,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique
- l'acide 2,3,6,7-naphtalène tétracarboxylique

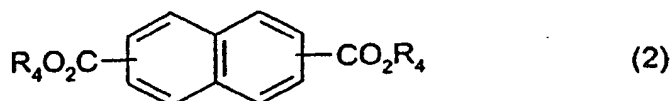
15 (4) les mono- ou polyesters d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique tels que :

- le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
- le diméthylester de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique
- le méthylester de l'acide 2-naphtalène carboxylique (disponible chez ALDRICH).

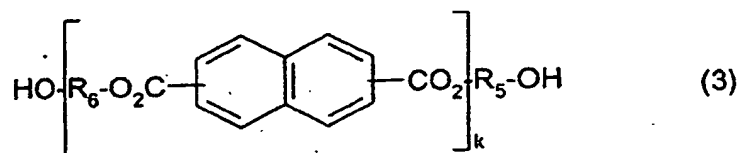
20 (5) les mono- ou polyamides d'acide naphtalène mono- ou polycarboxylique tels que le diamide de l'acide 2,3-naphtalène dicarboxylique.

25 On utilisera plus préférentiellement les diesters et polyesters d'acide naphtalène dicarboxylique d'alcool, de diol ou de polyglycol de faibles poids moléculaires tels que décrits et préparés dans le brevet US 5,993,789 (faisant partie intégrante du contenu de la demande de brevet) et choisis des diesters ou des polyesters d'acide naphtalène dicarboxylique choisis parmi

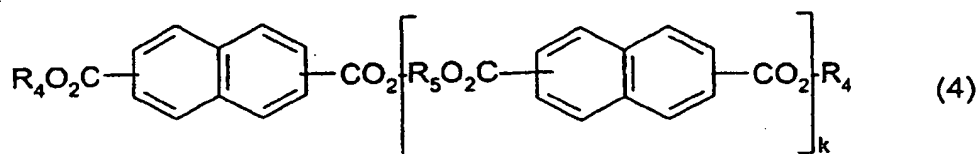
(i) les diesters de formule (2) suivante :



(ii) les diesters ou les polyesters de formule (3) suivante :



35 (iii) les diesters ou les polyesters bloqués par un alcool de formule (4) suivante :



40 (iv) leurs mélanges ;  
dans lesquelles :

- les radicaux  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{22}$ , linéaire ou ramifié ;

les radicaux  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_6$  ;

5 - k et l sont des nombres de 1 à 100., de préférence de 1 à 10 et plus préférentiellement de 2 à 7.

10 Parmi ces diesters et polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique de formule (2), (3), ou (4), on utilisera de préférence les diesters et les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique et plus particulièrement les polyesters répondant à la formule (IV) résultant de la réaction de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique et du tripropylèneglycol et bloqués par le 2-butyloctanol ainsi que les polyesters répondant à la formule (IV) résultant de la réaction de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique, du tripropylèneglycol et du diéthylèneglycol et bloqués par le 2-éthylhexanol .

15 Parmi les diesters et polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique de formule (2), (3), ou (4) disponibles sur le marché, on citera en particulier les produits vendus sous la dénomination commerciale HALLBRITE TQ par la société C.P. HALL et notamment le 2,6-diéthylhexyle naphtalate.

20 Les composés naphthaléniques conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

25 Les émulsions sans émulsionnant conformes à la présente invention contiennent de préférence au moins un polymère réticulé d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non-associatif et/ou un polymère associatif.

30 Par polymère associatif, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, on entend tout polymère amphiphile comportant dans sa structure au moins une chaîne grasse et au moins une portion hydrophile.

35 Parmi les polymères réticulés non-associatifs d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, conformes à l'invention, on peut citer notamment :

(i) les homopolymères ou copolymères réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;

40 (ii) les copolymères réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ; ou d'un dérivé ester ou amide,

(iii) les homopolymères ou copolymères réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique cationique du type ester ou amide.

45 Les monomères à fonction acide sulfonique sont choisis en particulier parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ainsi que ses sels.

50 Les monomères à fonction acide carboxylique sont choisis en particulier parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ainsi que leurs sels. Leurs esters sont choisis en général parmi ceux d'acide (meth)acrylique et alcools en  $C_1-C_{30}$ . Leurs amides sont choisis en général parmi ceux d'acide (meth)acrylique et d'amines en  $C_1-C_{30}$  et plus particulièrement le méthacrylamide et/ou l'acrylamide



Les monomères cationiques du type ester ou amide sont choisis de préférence parmi le (méth)acrylate d'ammonium, les dialkylaminoalkyl-(meth)acrylates, en particulier, le diméthylamino-éthylmethacrylate ; les dialkyl-aminoalkyl-(meth)acrylamides ainsi que leurs sels quaternaires ou acides ; les radicaux alkyle étant, de préférence, en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les polymères réticulés non-associatifs de l'invention comprennent au moins un agent de réticulation à polyinsaturation éthylénique qui est choisi, de préférence, parmi le divinylbenzène ; le tétraallyloxyéthane ; l'éther diallylique ; les éthers polyallyliques polyglycéryliques ; les éthers allyliques d'alcools de la série du sucre comme l'érythritol, le pentaérythritol, l'arabitol, le sorbitol ou le glucose ; le méthylène-bis-acrylamide, l'éthylèneglycol di-(méthyl)acrylate, le di-(meth)acrylamide, le cyano-méthylacrylate, le vinyloxyéthyl-(meth)acrylate ou leurs sels métalliques.

Parmi les homopolymères ou copolymères non-associatifs réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, neutralisés à au moins 90%, on peut citer plus particulièrement

- les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, neutralisés à au moins 90% tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0815828 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

- les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés (par une base telle que la soude, de la potasse ou une amine) tels que décrits dans le document EP-A-503 853 (faisant partie intégrante du contenu de la description) et plus particulièrement dans l'exemple 1.

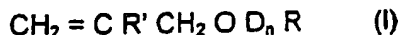
Parmi les homopolymères ou copolymères non-associatifs réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique cationique du type ester ou amide, on peut utiliser en particulier :

(1) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide tels que le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST (ils sont décrits et préparés dans les documents FR 2 416 723, USP2798053 et USP 2 923 692) ;

(2) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle tels que les produits vendus sous les noms SALCARE 95 et SALCARE 96 par la société ALLIED COLLOIDS ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide tel que le produit SALCARE SC92 vendu par ALLIED COLLOIDS ou le produit PAS 5194 vendu par HOECHST (ils sont décrits et préparés dans le document EP-A-395,282).

Les polymères associatifs conformes à la présente invention peuvent être anioniques, non-ioniques ou cationiques ou amphotères.

Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, D désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de

préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré selon la présente invention est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

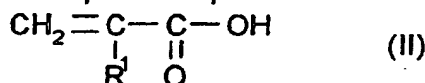
- 5 Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0216479.

Parmi ces polymères anioniques associatifs, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyle à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

15 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylque (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

20 Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer également les polymères anioniques comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

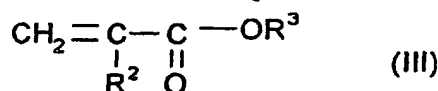
De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



30

dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyle (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :

35



dans laquelle, R<sup>2</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sup>3</sup> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

40

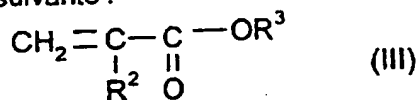
Des esters d'alkyles (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

45

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3915921 et 4509949.

Parmi ce type de polymères anioniques associatifs, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
- (ii) un ester de formule (III) suivante :



dans laquelle R<sup>2</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

- (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ce type de polymères anioniques associatifs, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX.

Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer également les terpolymères d'anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/ maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ $\alpha$ -oléfine en C<sub>30</sub>-C<sub>38</sub>/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer également les terpolymères acryliques comprenant :

- (a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique

- (b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation  $\alpha,\beta$ -monoéthylénique non-tensio-actif différent de (a)

- (c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus particulièrement celui décrit dans l'exemple 3 à savoir un terpolymère acide méthacrylique/acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényl benzyl icocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

Les polymères associatifs non-ioniques, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :

- (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

On peut citer à titre d'exemple :

- 5 - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>18</sub>) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,
- 10 - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.
- 15 (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.
- 20 (3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.
- 25 (4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ; on peut citer à titre d'exemple :
  - les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
  - les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.
- 30 (5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.
- 35 (6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.
- 40 De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub> atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées peuvent être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne
- 45 hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux

50 extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

De préférence, les polyéthers polyuréthanes non-ioniques associatifs sont des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée

55 comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. En polyéthers polyuréthanes non-

ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques associatifs, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées par d'autres liaisons chimiques aux séquences lipophiles.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques associatifs utilisables dans l'invention, on peut citer le polymère  $C_{16}$ -OE<sub>120</sub>- $C_{16}$  vendu par la société SERVO DELDEN (sous le nom SER-AD FX1100, molécule à fonction uréthane et poids moléculaire moyen en poids de 1300), OE étant un motif oxyéthyléné. Comme polymère associatif, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore le Rhéolate 208, 204 ou 212 ; ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société RHOM & HAAS.

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en  $C_{12-14}$  et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en  $C_{18}$  de chez AKZO.

Le produit DW 1206B de chez RHOM & HAAS à chaîne alkyle en  $C_{20}$  et à liaison uréthane, vendu à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le SER-AD FX1010 et le SER-AD 1035 vendus par la société HULS, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J.

Les polyuréthanes utilisables dans l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

Les polymères associatifs cationiques utilisés dans la présente invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné(20)).

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

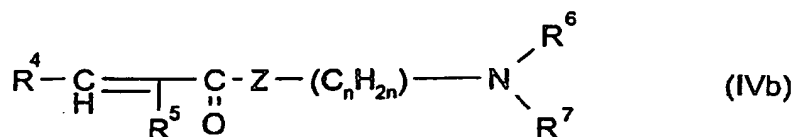
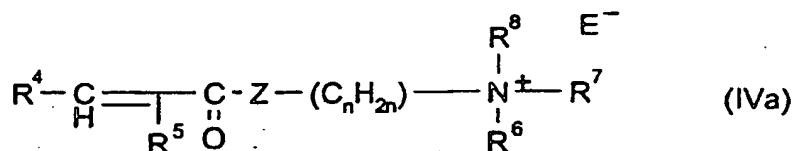
On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées à chaînes grasses en  $C_8$ - $C_{30}$ , les produits QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en  $C_{12}$ ) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en  $C_{18}$ ) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM,

CRODACL QL (alkyle en C<sub>12</sub>) et CRODACL QS (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société CRODA.

Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781- 121B ou 9492-103 de la société NATIONAL STARCH.

Parmi les polymères amphotères associatifs de l'invention, on peut citer les polymères amphotères, réticulés ou non réticulés, branchés ou non branchés, susceptibles d'être obtenus par la copolymérisation :

1) d'au moins un monomère de formule (IVa) ou (IVb):



dans lesquelles R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

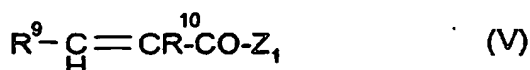
R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup>, identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,

n est un nombre entier de 2 à 5,

E<sup>-</sup> est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

2) d'au moins un monomère de formule (V) :



dans laquelle R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

Z<sub>1</sub> représente un groupe OH ou un groupe NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H ;

3) d'au moins un monomère de formule (VI) :



dans laquelle R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et R<sup>11</sup> désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone;

4) éventuellement au moins un agent de réticulation ou de branchement ; l'un au moins des monomères de formule (IVa), (IVb) ou (VI) comportant au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone et lesdits composés des monomères de formule

(IVa), (IVb), (V) et (VI) pouvant être quaternisés par exemple par un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un sulfate de dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les monomères de formule (IVa) et (IVb) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par :

- le diméthylaminoéthylméthacrylate, le diméthylaminoéthylacrylate,
  - le diéthylaminoéthylméthacrylate, le diéthylaminoéthylacrylate,
  - le diméthylaminopropylméthacrylate, le diméthylaminopropylacrylate,
  - le diméthylaminopropylméthacrylamide, le diméthylaminopropylacrylamide,
- éventuellement quaternisés par exemple par un halogénure d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un sulfate de dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Plus particulièrement, le monomère de formule (IVa) est choisi parmi le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de méthacrylamidopropyl triméthyl ammonium.

Les composés de formule (V) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide méthyl-2 crotonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropane sulfonique. Plus particulièrement, le monomère de formule (V) est l'acide acrylique.

Les monomères de formule (VI) de la présente invention sont choisis, de préférence, dans le groupe constitué des acrylates ou méthacrylate d'alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> et plus particulièrement en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>.

L'agent de réticulation ou de branchement est de préférence choisi parmi le N,N'-méthylène bis-acrylamide, le chlorure de triallyl méthyl ammonium, le méthacrylate d'allyle, le n-méthylolacrylamide, les diméthacrylate de polyéthylène glycols, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,6-hexanediol et l'allylsucrose.

Les polymères selon l'invention peuvent également contenir d'autre monomères tels que des monomères non ioniques et en particulier tels que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Le rapport du nombre de charges cationiques/charges anioniques dans ces polymères amphotères est de préférence égal à environ 1.

Les poids moléculaires moyen en poids des polymères amphotères associatifs, présentent une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 500, de préférence comprise entre 10000 et 10000000 et encore plus préférentiellement entre 100000 et 8000000.

De préférence les polymères amphotères associatifs de l'invention contiennent de 1 à 99 moles %, plus préférentiellement de 20 à 95 moles% et encore plus préférentiellement de 25 à 75 moles % de composé(s) de formule (IVa) ou (IVb). Ils contiennent aussi de préférence de 1 à 80 moles %, plus préférentiellement de 5 à 80 moles% et encore plus préférentiellement de 25 à 75 moles% de composé(s) de formule (V). La teneur en composé (s) de formule (VI) est de préférence comprise entre 0,1 et 70 moles%, plus préférentiellement entre 1 à 50 moles% et encore plus préférentiellement entre 1 à 10 moles%. L'agent de réticulation ou de branchement lorsqu'il est présent est de préférence compris entre 0,0001 et 1 mole% et plus préférentiellement encore entre 0,0001 et 0,1 mole%.

De préférence le rapport molaire entre le ou les composés de formules (IVa) ou (IVb) et le ou les composés de formule (V) varie de 20 :80 à 95 :5 et plus préférentiellement de 25 :75 à 75 : 25.

- 5 Les polymères amphotères associatifs selon l'invention sont par exemple décrits dans la demande de brevet WO9844012.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les copolymères acide acrylique/chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium/méthacrylate de stéaryle.

- 10 Les polymères conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions antisolaires selon l'invention à une concentration (exprimée en matière active MA) comprise entre 0,01 et 10 % en poids, et de préférence entre 0,1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le système photoprotecteur conformes à l'invention peut contenir un ou plusieurs filtres organiques actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbants), hydrosolubles, liposolubles ou sous forme de particules insolubles dans les deux phases de l'émulsion. Ces filtres organiques peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazole tels que ceux décrits dans les brevets EP-A-0669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de bis-hydroxyphénolbenzotriazole tels que ceux décrits dans les demandes US 5237071, US 5166355, GB-A-2303549, DE 19726184 et EP-A-893119 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères hydrocarbonés filtres et les silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665.

Comme exemples de filtres solaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer :

- l'acide p-aminobenzoïque,  
35 le p-aminobenzoate oxyéthyléné (25mol),  
le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,  
le p-aminobenzoate d'éthyle N-oxypropyléné  
le p-aminobenzoate de glycérol,  
le salicylate d'homomenthyle,  
40 le salicylate de 2-éthylhexyle,  
le salicylate de triéthanolamine,  
le salicylate de 4-isopropylbenzyle,  
le 4-ter-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane,  
le 4-isopropyl-dibenzoylméthane,  
45 le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyle,  
le diisopropyl cinnamate de méthyle,  
le 4-méthoxy cinnamate d'isoamyle,  
le 4-méthoxy cinnamate de diéthanolamine,  
l'anthranilate de menthyle,  
50 le 2-éthylhexyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
l'éthyl-2-cyano-3,3'-diphénylacrylate,  
l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels,  
le 3-(4'-triméthylammonium)-benzylidène-bornan-2-on-méthylsulfate,  
le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone,  
55 le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonate,



- le 2,4-dihydroxybenzophénone,
- le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone,
- le 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone,
- le 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone,
- 5 le 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone,
- l'acide  $\alpha$ -(2-oxoborn-3-ylidène)-tolyl-4-sulfonique et ses sels solubles
- le 3-(4'-sulfo)benzylidène-bornan-2-one et ses sels solubles,
- le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,
- le 3-benzylidène-d,l-camphre,
- 10 l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses sels solubles,
- l'acide urocanique,
- la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
- la 2-[p-(tertiobutylamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-
- 15 triazine,
- la 2,4-bis {[4-2-éthyl-hexyloxy]-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-méthoxy-phenyl)-1,3,5-triazine ;
- le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl] benzyl]-acrylamide,
- l'acide 1,4-bis-benzimidazolyl-phénylen-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles.
- le 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol],
- le composé (2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(méthyl)phénol],
- 20 les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate
- les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole tel que le Drometrisole Trisiloxane.

Le système photoprotecteur conformes à l'invention peut contenir également des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: 25 généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels 30 nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

Un autre objet de l'invention consiste en des compositions cosmétiques ou dermatologiques caractérisées par le fait qu'elle comprennent au moins une émulsion 35 telle que définie précédemment.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les 40 épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils 45 comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfinés, les huiles fluorées et 50 perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses, en particulier la rémanence à l'eau, la stabilité, attachées intrinsèquement aux émulsions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

15 Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray. Leur phase aqueuse peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

20 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

25 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

30 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

35 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

40 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

45 A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

50

55

Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'une émulsion selon l'invention pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

Un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'une émulsion sans émulsionnant contenant au moins un dérivé d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique comme support pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice contenant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV en vue d'améliorer la résistance à l'eau de son pouvoir filtrant (rémanence à l'eau).

Un exemple concret, mais nullement limitatif, illustrant l'invention, va maintenant être donné.

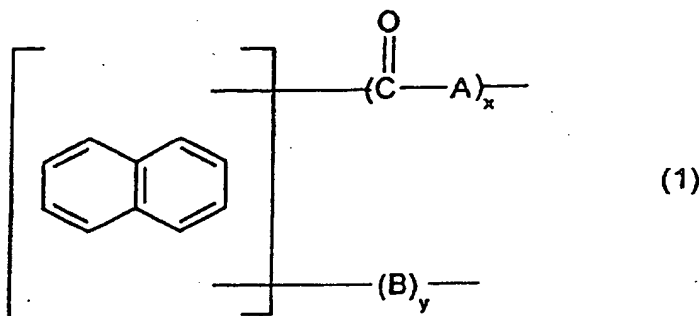
| COMPOSITION  | %<br>en poids |
|--|---------------|
| Benzoate d'alcools en C12/C15<br>(WITCONOL TN -WITCO)  | 10            |
| Méthylène bis-(tetramethylbutyl hydroxyphenyl benzotriazole)                                       | 2.5           |
| Octocrylène (Uvinul N539-BASF)   | 5             |
| Butylméthoxy dibenzoylméthane (Parsol 1789-HOFFMANN LAROCHE)                                       | 2             |
| Copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyle ( C10 :C30 ) réticulé<br>( PEMULEN TR1 - GOODRICH ) | 0.75          |
| Oxyde de titane<br>( TITANIUM DIOXYDE MT100 TV - TAYCA )   | 3             |
| EDTA   | 0.1           |
| 2,6-diéthylhexyle naphthalate vendu sous la dénomination HALLBRITE<br>TQ par la société CP HALL    | 4             |
| Acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique)<br>(Mexoryl SX-CHIMEX)                     | 0.5           |
| Triéthanolamine  | qs pH =7      |
| Glycérine  | 5             |
| Conservateurs  | qs            |
| Eau déminéralisée qsp  | 100           |

## REVENDEICATIONS

1. Emulsion cosmétique ou dermatologique sans émulsionnant, utilisable pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comporte :

- a) au moins une phase aqueuse et
- b) au moins une phase grasse ;
- c) au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV ;
- d) au moins un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 kcal/mol à 61 kcal/mol.

2. Composition selon la revendication 1, où le ou les composés naphthaléniques sont choisis parmi les composés comprenant au moins un motif répondant à la structure suivante :



dans laquelle :

A, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupe  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un cation M

x est un nombre de 1 à 8 ;

y est un nombre de 0 à 7 avec  $x + y \leq 8$  ;

B, identiques ou différents, désignent hydrogène,  $OR_1$  ; un groupe  $NR_2R_3$  ou un groupe  $-(C=O)R_1$  ;

$R_1, R_2, R_3$ , identiques ou différents, désignent hydrogène ; un alkyle en  $C_1-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un alcényle en  $C_2-C_{30}$ , linéaire ou ramifié acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tels que O, S, N) et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un groupement aryle, aralkyle ou alkylaryle en  $C_6-C_{30}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un hétérocycle en  $C_3-C_{12}$ , éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements B différents d'hydrogène ; un halogène (tel que fluor, brome ou chlore) ; un groupe nitrile ; un groupe amino ; un groupe nitro ; un groupe cyano ; un groupe  $SO_3H$  ou  $SO_3M$  ; un groupement comportant au moins un atome de silicium ;

M représente un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium ou un reste d'amine ou d'alcanolamine quaternisée.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, où le ou les composés naphthaléniques est choisi dans le groupe constitué par :

(1) les naphtalaldéhydes ;

(2) les naphtones

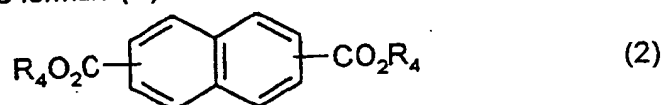
(3) les acides naphthalène mono- ou polycarboxyliques et leurs sels ;

(4) les mono- ou polyesters d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs sels ;

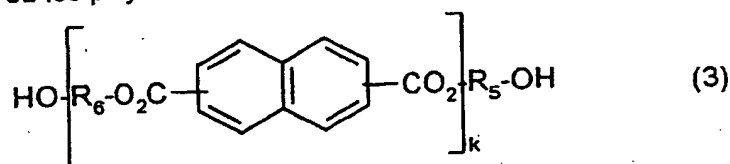
(5) les mono- ou polyamides d'acide naphthalène mono- ou polycarboxylique et leurs sels.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où le ou les composés naphthaléniques sont des diesters ou des polyesters d'acide naphthalène dicarboxylique choisis parmi :

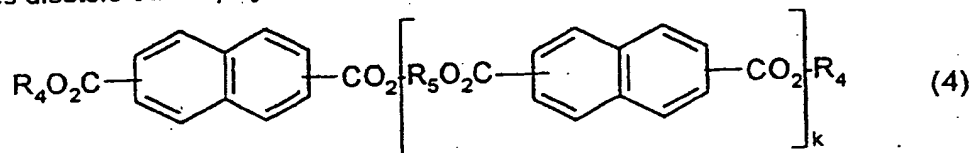
(i) les diesters de formule (2) suivante :



(ii) les diesters ou les polyesters de formule (3) suivante :



(iii) les diesters ou les polyesters bloqués par un reste d'alcool de formule (IV) suivante :



(iv) leurs mélanges ;

dans lesquelles :

- les radicaux  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{22}$ , linéaire ou ramifié ;
- les radicaux  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un radical alkylène, linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$  ;
- $k$  et  $l$  sont des nombres de 1 à 100.

5. Composition selon la revendication 4, où le ou les composés naphthaléniques de formule (2), (3) ou (4) sont des diesters ou des polyesters d'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique.

6. Composition selon la revendication 5, où le composé naphthalénique est le 2,6-diéthylhexyle naphtalate.

7. Composition selon la revendication 5, où le ou les composés naphthaléniques de formule (4) sont choisis parmi les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique et du tripropylèneglycol bloqués par le 2-butyloctanol ou les polyesters de l'acide 2,6-naphthalène dicarboxylique, du tripropylèneglycol et du diéthylèneglycol bloqués par le 2-éthylhexanol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où le ou les composés naphthaléniques sont présents dans les compositions selon l'invention à une concentration totale comprise entre 0,1 et 20 % en poids environ, et de préférence entre 0,5 et 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un polymère réticulé non-associatif d'au moins un monomère à insaturation éthylénique et/ou un polymère associatif.

10. Emulsion selon la revendication 9, où le polymère réticulé non-associatif d'au moins un monomère à insaturation éthylénique, est choisi dans le groupe constitué par :

(i) les homopolymères ou copolymères réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ;

(ii) les copolymères réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction acide carboxylique, sous forme libre ou partiellement ou totalement salifiée ; ou d'un dérivé ester ou amide,

(iii) les homopolymères ou copolymères réticulés d'au moins un monomère à insaturation éthylénique cationique du type ester ou amide ;

11. Emulsion selon la revendication 10, où les homopolymères ou copolymères réticulés non-associatifs d'au moins un monomère à insaturation éthylénique à fonction sulfonique sont choisis dans le groupe constitué par :

- les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, neutralisés à au moins 90% ;

- les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés.

12. Emulsion selon la revendication 10, où les homopolymères ou copolymères réticulés non-associatifs d'au moins un monomère à insaturation éthylénique cationique du type ester ou amide sont choisis parmi :

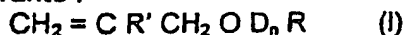
(1) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;

(2) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle.

13. Emulsion selon la revendication 10, où le polymère associatif est anionique, non-ionique, cationique ou amphotère.

14. Emulsion selon la revendication 13, où les polymères anioniques associatifs sont choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse.

15. Emulsion selon la revendication 14, où les polymères anioniques associatifs sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par au moins un acide carboxylique vinylique et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, D désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone.

16. Emulsion selon la revendication 15, où le motif hydrophile est constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leurs mélanges.

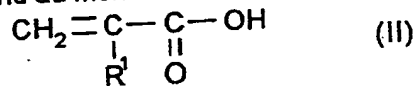
5 17. Emulsion selon la revendication 15 ou 16, où R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryle (C<sub>18</sub>).

10 18. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, où les polymères anioniques associatifs sont choisis parmi les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyle à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant.

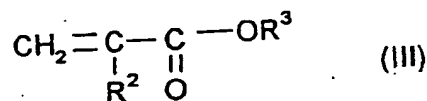
15 19. Emulsion selon la revendication 18, où le polymère anionique associatif est choisi parmi les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10).

20 20. Emulsion selon la revendication 13, où le polymère anionique associatif est choisi parmi les polymères anioniques comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

21. Emulsion selon la revendication 20, où le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (II) suivante :



25 dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyle (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (III) suivante :

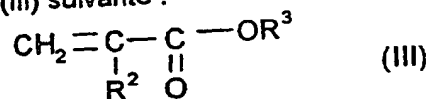


30 dans laquelle, R<sup>2</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> désigne un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

35 22. Emulsion selon la revendication 21, où les esters d'alkyles (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés sont choisis parmi l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants.

40 23. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, où le polymère anionique est formé à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
- (ii) un ester de formule (III) suivante :



45 dans laquelle R<sup>2</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,

- (iii) et un agent réticulant.

24. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, où le polymère anionique associatif est constitué de 95 à 60% en poids d'acide acrylique, 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant,

25. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 20 à 24, où le polymère anionique associatif est constitué de 98 à 96% en poids d'acide acrylique, de 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> et de 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant.

26. Emulsion selon la revendication 13, où les polymères associatifs non-ioniques sont choisis parmi :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

(3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques ;

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse ;

(6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse .

27. Emulsion selon la revendication 26, où les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse sont choisies parmi :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ,

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol.

28. Emulsion selon la revendication 26, où les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse sont choisis parmi :

- les copolymères vinylpyrrolidone / hexadécène ;

- les copolymères vinylpyrrolidone / eicosène.

29. Emulsion selon la revendication 26, où le copolymère de méthacrylate ou d'acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomère amphiphile comportant au moins une chaîne grasse est un copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné.

30. Emulsion selon la revendication 26, où le copolymère de méthacrylate ou d'acrylate hydrophile et de monomère hydrophobe comportant au moins une chaîne grasse est un copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

31. Emulsion selon la revendication 13, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques comportent dans leur chaîne des séquences hydrophiles polyoxyéthylénées.

32. Emulsion selon la revendication 31, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques comportent au moins deux chaînes hydrocarbonées lipophiles, ayant de C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub> atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile.



33. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 31 à 32, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques sont multiséquencés et de préférence tribloc.

34. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques sont en greffons ou en étoile.

35. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 31 à 34, où les polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques sont choisis parmi des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés.

36. Emulsion selon la revendication 13, où les polymères associatifs cationiques sont choisis parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés.

37. Emulsion selon la revendication 36, où les dérivés de cellulose quaternisée sont choisis parmi :

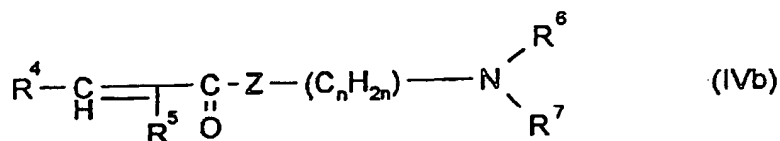
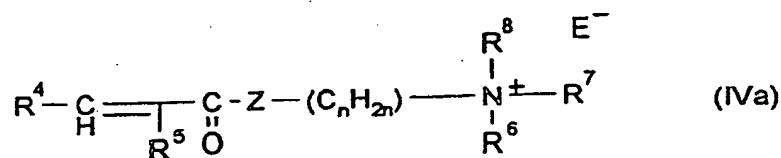
- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, de préférence choisis parmi les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone ;

- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone ; ou des mélanges de ceux-ci.

38. Emulsion selon la revendication 36, où les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent des groupements hydrophobes du type stéareth-20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné(20)).

39. Emulsion selon la revendication 13, où les polymères amphotères associatifs sont choisis parmi les polymères amphotères réticulés ou non réticulés, branchés ou non branchés, susceptibles d'être obtenus par la copolymérisation

1) d'au moins un monomère de formule (IVa) ou (IVb):



dans lesquelles  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

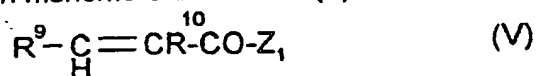
$\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  et  $\text{R}^8$ , identiques ou différents, représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

Z représente un groupe NH ou un atome d'oxygène,

n est un nombre entier de 2 à 5,

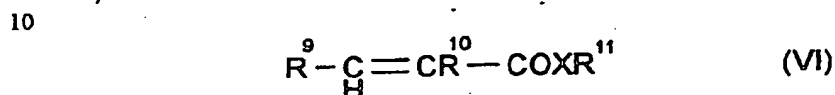
$\text{E}^-$  est un anion issu d'un acide organique ou minéral, tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

2) d'au moins un monomère de formule (V) :



5 dans laquelle  $\text{R}^9$  et  $\text{R}^{10}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;  
 $\text{Z}_1$  représente un groupe OH ou un groupe  $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ;

3) d'au moins un monomère de formule (VI) :



15 dans laquelle  $\text{R}^9$  et  $\text{R}^{10}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou d'azote et  $\text{R}^{11}$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone ;

20 4) éventuellement au moins un agent de réticulation ou de branchement ; l'un au moins des monomères de formule (IVa), (IVb) ou (VI) comportant au moins une chaîne grasse ayant de 8 à 30 atomes de carbone et lesdits composés des monomères de formule (IVa), (IVb), (V) et (VI) pouvant être quaternisés.

25 40. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 9 à 39, dans laquelle le ou les polymères associatifs ou non-associatifs sont généralement présents à une concentration allant de 0,01 et 10 % en poids, et de préférence de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

30 41. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, caractérisée par le fait que le système photoprotecteur comprend un ou plusieurs filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou UV-B, hydrosolubles, liposolubles ou sous forme de particules insolubles dans les phases de l'émulsion.

35 42. Emulsion selon la revendication 41, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta, \beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazolyne ; les dérivés de bis-hydroxyphénylbenzotriazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les polymères hydrocarbonés filtres et silicones filtres.

40 43. Emulsion selon l'une quelconque des revendication 1 à 42, caractérisée par le fait que le système photoprotecteur comprend un ou plusieurs pigments ou nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

45 44. Emulsion selon la revendication 43, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium, enrobés ou non.

50 45. Composition cosmétique ou dermatologique, destinée à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins dans un support cosmétiquement acceptable une émulsion telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 44.

46. Composition selon la revendication 45, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

5 47. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 46, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les séquestrants, les propulseurs, les agents alcalinisants  
10 ou acidifiants.

48. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 47, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition  
15 antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

49. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 47, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et  
20 qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

50. Composition selon l'une quelconque des revendications 45 à 47, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons  
25 ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampoing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

51. Utilisation de l'émulsion définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 44  
30 pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

52. Utilisation comme support d'une émulsion sans émulsionnant contenant au moins un composé naphthalénique ayant une énergie de niveau excité triplet allant de 56 à 61  
35 kcal/mol tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice contenant au moins un système photoprotecteur capable de filtrer les radiations UV en vue d'améliorer la résistance à l'eau de son pouvoir filtrant (rémanence à l'eau).



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2801210

N° d'enregistrement  
national

FA 587337  
FR 9916265

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS  |  | Revendications<br>concernées | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI      |
|--|--|------------------------------|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                     |                              |  |
| A, D,<br>P   | US 5 993 789 A (BONDA ET AL.)<br>30 novembre 1999 (1999-11-30)<br>* le document en entier *            | 1-52                         | A61K7/42<br>A61K7/06<br>A61K7/02                     |
| A  | US 5 976 513 A (ROBINSON)<br>2 novembre 1999 (1999-11-02)<br>* le document en entier *                 | 1-52                         |  |
| A  | DE 843 285 C (CIBA)<br>* le document en entier *   | 1-52                         |  |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 0181, no. 118 (C-1172)<br>& JP 05 310530 A (TOYOBO CO)<br>* abrégé * | 1-52                         |  |
| A  | WO 98 42300 A (BEIERSDORF)<br>1 octobre 1998 (1998-10-01)<br>* le document en entier *                 | 1-52                         |  |
|  |  |                              | <b>DOMAINES TECHNIQUES<br/>RECHERCHÉS (Int.Cl.7)</b> |
|  |  |                              | A61K   |
| Date d'achèvement de la recherche  |  | Examineur                    |  |
| 10 octobre 2000  |  | Fischer, J.P.                |  |
| <b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |                              |  |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**